



19 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

12 Offenlegungsschrift
10 DE 43 13 085 A 1

21 Aktenzeichen: P 43 13 085.2
22 Anmeldetag: 21. 4. 93
43 Offenlegungstag: 27. 10. 94

51 Int. Cl.⁵:
B01F 17/52
D 06 M 13/46
C 11 D 3/26
C 08 J 3/03
// C08F 2/32 (C08F
220/34,220:56)C08F
220:28,216:08,216:18,
220:08,220:58,
265/04,265/10,B01F
17/34,17/42

DE 43 13 085 A 1

71 Anmelder:
Chemische Fabrik Stockhausen GmbH, 47805
Krefeld, DE

74 Vertreter:
Klöpsch, G., Dipl.-Ing. Dr.-Ing., Pat.-Anw., 50887 Köln

72 Erfinder:
Dahmen, Kurt, Dr., 4050 Mönchengladbach, DE;
Küster, Erich, Dr., 4150 Krefeld, DE; Peppmüller,
Reinmar, Dr., 4150 Krefeld, DE

56 Entgegenhaltungen:
DE 37 30 781 C2
DE 34 33 086 C2
DE 40 07 596 A1
DE 38 18 061 A1

DE 37 30 681 A1
DE 37 04 903 A1
DE 36 26 051 A1
DE 36 12 479 A1
DE 27 56 697 A1
DE 35 19 012
DD 2 01 458
US 47 62 685
EP 04 98 050 A2
EP 00 41 337 A2

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

64 Stabile wäßrige Dispersionen von quartären Ammoniumverbindungen und Imidazolin-Derivaten

57 Die Erfindung betrifft wäßrige Dispersionen begrenzt wasserlöslicher, quartärer Ammoniumverbindungen und/oder Imidazolin-Derivate, die durch einen Zusatz von Wasser-in-Öl-Dispersionen von wasserquellbaren, kationisch wirksamen, vernetzten Polymeren in ihrem Dispersionszustand stabilisiert sind. Die stabilisierend wirkenden Wasser-in-Öl-Dispersionen sind aus 30 bis 70 Gew.-% eines kationisch wirksamen Homo- oder Copolymeren, 20 bis 50 Gew.-% einer hydrophoben organischen Flüssigkeit, 0,5 bis 10 Gew.-% eines Wasser-in-Öl-Emulgators, 0 bis 10 Gew.-% eines Netzmittels, Rest zu 100 Gew.-% Wasser aufgebaut. Die stabilisierend wirkenden kationischen, vernetzten Polymeren werden bevorzugt durch Inverse Emulsionspolymerisation erhalten. Die Erfindung betrifft ferner die Verwendung derartiger, stabilisierender, wäßriger Dispersionen als Textil- und Wäscheweichmacher.

DE 43 13 085 A 1

Beschreibung

Die Erfindung betrifft wäßrige Dispersionen von quartären Ammoniumverbindungen und Imidazolin-Derivaten, die durch Wasser-in-Öl-Dispersionen kationischer, vernetzter, wasserquellbarer Polymerisate stabilisiert werden.

Quartäre Ammonium- bzw. cyclische Amidinverbindungen aus fettchemischen Rohstoffen, die beispielsweise als Wirkstoffkomponenten in Textil- und Wäscheweichspüler-Formulierungen eingesetzt werden, besitzen oftmals nur eine begrenzte Wasserlöslichkeit und neigen daher bei Einbringung in Wasser und Überschreitung der Löslichkeitsgrenze zu Abscheidungen. Dies führt nicht nur zu Schwierigkeiten bei der Lagerhaltung, sondern auch zu ungenauen bzw. fehlerhaften Dosierungen bei der Anwendung. Es hat daher nicht an Versuchen gefehlt, Mittel zu finden, mit denen lagerstabile gießfähige bzw. pastöse Dispersionen herstellbar sind. So beschreibt die WO 91/12364 wäßrige Zubereitungen, die gut lagerfähig sind und eine Wirkstoffkombination auf der Basis von Kondensationsprodukten aus Carbonsäuren oder Carbonsäure-Derivaten mit Hydroxyalkylpolyaminen und quartären Ammoniumverbindungen enthalten. Es gehört ebenfalls zum Stand der Technik, den bei Raumtemperatur festen, kationischen Ammonium- bzw. cyclischen Amidinverbindungen niedrigviskose, wasserlösliche Alkohole, wie Methanol oder Isopropanol zuzusetzen. Auch Ethylenglykol, Propandiol-1,2 und die homologen, höhermolekularen Polyalkylenglykolether finden wegen ihres höheren Flammpunktes Verwendung. Als nachteilig bewertet werden, daß diese Lösemittel nicht nur in hohem Maße brennbar sind und gegenüber Kunststoffverpackungsmaterialien migrationsfähig sein können, sondern auch bei weiterer Verdünnung mit Wasser destabilisierend auf die Dispersion wirken. Wünschenswert ist daher ein Stabilisator für wäßrige, kationische Dispersionen, dessen Flammpunkt über 100°C liegt und dessen Eigenschaften jede Kunststoffverpackung zulassen.

Aufgabe der Erfindung ist es daher, die bekannten Stabilisierungszusätze in ihrer Wirkung weiter zu verbessern.

Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß gelöst mit schwach vernetzten, wasserquellbaren Copolymerisaten auf Basis von kationischen monoethylenisch ungesättigten Carbonsäurederivaten.

Polymere, die durch das Vorhandensein von wasserquellbaren Partikeln in Wasser oder wäßrigen Lösungen eine Viskositätssteigerung bewirken, werden in vielen Bereichen der Technik, Kosmetik und Pharmazie verwendet. Natürlich vorkommende Stoffe wie Alginat, Guarmehl und Stärke in unveränderter oder chemisch modifizierter Art werden in zunehmendem Maße durch synthetische Polymere ersetzt, wobei unter anderem Polymere von Acrylverbindungen zum Einsatz kommen.

Hierbei werden durch Verwendung mehrfunktioneller Verbindungen in geringer Menge dreidimensionale Netzwerke geschaffen, so daß die Produkte große Mengen Wasser aufnehmen können, ohne vollständig in den Lösungszustand überzugehen. Sie sind nur noch wasserquellbar, obwohl sie im allgemeinen noch wasserlösliche Anteile enthalten.

Insbesondere Wasser-in-Öl-Emulsionspolymerisate dieser Acrylverbindungen, hergestellt durch inverse Emulsionspolymerisation, bieten wegen ihrer leichten Einbringbarkeit in Wasser oder wäßrige Medien Vorteile. Die Herstellung von wasserlöslichen Polymeren dieser Substanzklasse durch Emulsionspolymerisation wird in der US-PS 32 84 393 und in der DE-OS 22 26 143 beschrieben. Da diese Produkte Wasser-in-Öl-Dispersionen darstellen, die das Polymer in den emulgierten "Wassertröpfchen" enthalten, muß zur Auflösung in Wasser ein Umkehrermulgator zur Dispergierung der äußeren Ölphase gemäß DE-OS 22 26 143 zugesetzt werden. Der Emulsionstyp kehrt sich nach Öl-in-Wasser um. Nach DE-OS 24 31 794 kann das Netzmittel bereits in der Dispersion enthalten sein, wodurch diese selbstinvertierend wird. Vernetzte, wasserunlösliche bzw. wasserquellbare Polymere von nichtionogenen bzw. anionischen Monomeren aus der Acrylreihe werden z. B. in den Patentschriften GB 20 07 238 und US 4 554 018 beschrieben.

Wasserlösliche, nicht vernetzte, inverse Emulsionspolymerisate aus der Acrylreihe mit kationischen Monomeren werden in der DE-OS 27 56 697 beschrieben, deren Herstellung und Anwendungsweise jedoch auf ihren speziellen Einsatzzweck als Flockungsmittel zugeschnitten sind. Als Verdicker für nichtwäßrige Lösungen werden in der EP-Anmeldung 0196 162 schwach vernetzte, inverse Emulsionspolymerisate mit kationischen (Meth)acrylsäureestern erwähnt. Entsprechende Wasser-in-Öl-Dispersionen von wasserquellbaren, schwach vernetzten, kationischen Polymeren werden in DE 37 30 781 C2 zur Herstellung von Druckpasten für den Textildruck vorgeschlagen. Weiter werden N-substituierte (Meth)acrylsäureaminoalkylamide wegen der stärkeren Hydrophilie der Amidgruppe gegenüber der Esterfunktion und somit wegen der besseren Wasserquellbarkeit als besonders geeignet angesehen. Gleichzeitig besitzen diese Amide eine bessere Hydrolysestabilität, was für Langzeitanwendungen in wäßriger Lösung wichtig ist.

Da die Viskosität ionischer Polymerisate durch Elektrolytzusatz erheblich abfällt, wird in EP 0 186 361 berichtet, daß die Verdickungswirkung von teilweise ionischen, bevorzugt anionischen schwach vernetzten Polymeren in elektrolythaltigen Medien durch Zusätze von ionischen Tensiden, wenn diese in der Ölphase der Wasser-in-Öl-Dispersionen in einem größeren Ausmaß löslich sind als in der Wasserphase, verbessert werden kann. Während dort anionische Polymere und anionische Tenside ausführlich und detailliert behandelt werden, finden kationische Produkte lediglich Berücksichtigung bei Nennung der Anwendungsmöglichkeiten, ohne Bezug auf experimentelle Befunde.

Gegenstand der Erfindung ist daher die Anwendung von Wasser-in-Öl-Dispersionen wasserquellbarer, überwiegend kationischer, vernetzter Polymerer zur Stabilisierung von wäßrigen Dispersionen von quartären Ammoniumverbindungen und Imidazolin-Derivaten, wie sie z. B. als sogenannte Textil- und Wäscheweichspüler Verwendung finden. Solche wäßrigen Dispersionen enthalten als gebräuchliche Wirkstoffe beispielsweise N,N-Distearyl-N,N-dimethylammoniumchlorid (DSDMAC), Imidazolin-Derivate (s. u. a. US-PS 4 762 685, EP-A 0199 383), quaternierte Fettsäureester des Triethanolamins (sog. Esterquats, s. u. a. US-PS 4 830 771) oder

2,3-Dihydroxypropyl-1-trimethyl-ammoniumsalz-Derivate (DE-OS 27 28 841).

Allgemein werden Ammoniumverbindungen der Formel $[R_1R_2R_3R_4N]^+X^-$ verwendet, wobei:

R_1 = eine Alkylgruppe mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, insbesondere Methyl,

R_2 = eine Alkyl- oder Alkenylgruppe mit 1 bis 22 Kohlenstoffatomen ist, oder eine Hydroxyalkylgruppe mit 2 bis 4 Kohlenstoffatomen,

R_3 = eine Alkyl- oder Alkenylgruppe mit 1 bis 22 Kohlenstoffatomen, eine Acyloxyalkylgruppe, deren Acylrest sich von gesättigten oder ungesättigten, linearen oder verzweigten Fettsäuren mit 10 bis 22 Kohlenstoffatomen ableitet und deren Oxyalkylgruppe die Oxyethyl- oder Oxypropyl- oder Oxyisopropylgruppe ist,

R_4 = R_3 oder R_2 und

X^- = ein Anion bedeuten.

Die im allgemeinen bei instabilen Suspensionen während der Lagerung eintretenden Aufrahmungen bzw./oder Bodensatzbildungen, werden durch Viskositätssteigerungen zwar verlangsamt, aber nicht beseitigt. Bei Einsatz der erfindungsgemäßen Stabilisatoren wird der Dispersionszustand so verbessert, daß die Homogenität bei der Lagerung und Handhabung gewährleistet ist.

Die zur Stabilisierung verwendeten Wasser-in-Öl-Dispersionen bestehen aus:

A) 30 bis 70 Gew.-% kationisch wirksamen Homo- oder Copolymer,

B) 20 bis 50 Gew.-% hydrophober, organischer Flüssigkeit,

C) 0 bis 10 Gew.-% Wasser-in-Öl-Emulgator,

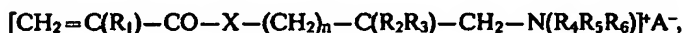
D) ggf. 0,5 bis 10 Gew.-% eines Netzmittels und

E) einer Restmenge Wasser.

Die Summe der Komponenten A) — E) ergibt 100 Gew.-%.

Die Herstellung der Homo- oder Copolymeren erfolgt durch Polymerisation einer Monomeren-Mischung von

a) mind. 50 Gew.-% eines oder mehrerer kationischer Monomeren der allgemeinen Formel:



in der

R_1 = Wasserstoff oder Methyl-,

R_2, R_3 = Wasserstoff oder gleiche bzw. verschiedene Alkylreste mit 1 bis 4 C-Atomen,

R_4, R_5, R_6 = gleiche oder verschiedene Alkylreste mit 1 bis 4 C-Atomen,

$n = 0$ oder 1,

$X = -O-$ oder $-NH-$ und

A^- = Anion einer organischen oder anorganischen Säure, vorzugsweise Salzsäure oder Methylschwefelsäure bedeuten,

b) 0 bis 40 Gew.-% eines oder mehrerer nichtionischer, wasserlöslicher Monomeren, wie Acrylamid und Methacrylamid, Allylalkohol, Allylpolyethylenglykolether und Hydroxyethylmethacrylat,

c) 0 bis 40 Gew.-% eines oder mehrerer anionischer, wasserlöslicher Monomeren, wie Acrylsäure, Methacrylsäure, (Meth)acrylamidomethylbutansäure und/oder Acrylamido-2-methylpropansulfonsäure und/oder deren Salze,

d) 0,001 — 5,0 Gew.-% eines polyfunktionellen Monomeren.

Als kationische Monomeren werden quaterniertes Dimethylaminoethyl(meth)acrylat, quaterniertes Dimethylaminopropyl(meth)acrylamid, quaterniertes Dimethylamino-2,2-dimethylpropyl(meth)acrylamid, Diallyldimethylammoniumchlorid, Diallyldi-ethylammoniumchlorid und deren Mischungen untereinander verwendet. Die Quaternierung wird bevorzugt mit Methylchlorid, Natriumchloracetat, Dimethylsulfat und Dimethylcarbonat durchgeführt.

Als hydrophobe, organische Flüssigkeiten sind einsetzbar: aromatische und aliphatische lineare, verzweigte und cyclische Kohlenwasserstoffe, deren Siedepunkte bei einem Druck von 1013 hPa im Bereich von 110 bis 380°C liegen. Hierzu zählen n- und iso-Paraffine, Destillate aus paraffinischen, naphthenbasischen und aromatischen Erdölen sowie Toluol, Xylol und Mesitylen. Weiterhin können auch lineare und verzweigte flüssige Ester natürlichen und synthetischen Ursprungs als Ölphase verwendet werden.

Zur Zubereitung der Polymerisation und Herstellung der monomerhaltigen Wasser-in-Öl-Emulsion werden bekannte öllösliche Emulgatoren mit niedrigem HLB-Wert benutzt, wie Teilester von Glycerin, Di- und Polyglycerin, Sorbit, Sorbitan und Additionsprodukte von Äthylenoxiden, wie Äthylenoxid und Propylenoxid an höhere lineare und verzweigte Alkohole, Fettsäuren bzw. Nonylphenol. Es können auch die sogenannten polymeren Emulgatoren allein oder im Gemisch verwendet werden, wie es unter anderem in US-PS 4 786 681 beschrieben wird.

Als vernetzende Monomere werden mehrfach ungesättigte Vinyl-, Acryl- oder Allylverbindungen sowie Verbindungen mit mehreren Epoxygruppen verwendet. Geeignete Verbindungen sind beispielsweise Methylenbis-acrylamid sowie quaterniertes Triallylamin, insbesondere Tetraallyl- bzw. Triallylmethylammoniumchlorid. Die Vernetzung kann während der Polymerisation oder auch danach erfolgen. Für eine Nachvernetzung sind wasserlösliche Epoxiverbindungen, die sich von mehrwertigen Alkoholen ableiten, besonders geeignet.

Die Technik der Polymerisation mit Emulsionsbildung, Homogenisierung der Mischung und Initiierung der Polymerisation ist bekannt. Sie erfolgt vorzugsweise adiabatisch, kann aber auch isotherm bei vorgewählter Temperatur erfolgen. Nach Beendigung der Polymerisation kann die Wasser-in-Öl-Dispersion direkt in die

wäßrige, kationische Dispersion der quartären Ammonium- bzw. cyclischen Amidinverbindungen eingebracht werden.

Die Wasser-in-Öl-Dispersionen sind verwendbar zur Stabilisierung von wäßrigen Dispersionen begrenzt wasserlöslicher, quartärer Ammoniumsalze, wie Dimethyldistearylammmoniumchlorid, Dimethyldilaurylammmoniumchlorid und quartäre Ester, z. B. N-Methyl-N,N-bis[2-(acyloxy)ethyl]-N-2-hydroxy-ethyl-ammonium-methosulfat oder N,N,N-Trimethyl-N-[1,2-di(acyloxy)propyl]-ammoniumchlorid bzw. Imidazolin-Derivate auf der Basis von Fettsäure, z. B. 1-[(Fettacyloxy)ethyl]-2-alkylimidazolin.

Die begrenzt wasserlöslichen, quartären Ammoniumsalze bzw. Imidazolin-Derivate liegen üblicherweise als wäßrige Aufschlämmungen/Dispersionen vor, z. B. mit Feststoffgehalten von 5 Gew.-%. Der Feststoffgehalt ist im übrigen nicht kritisch.

Die Anwendungskonzentrationen bewegen sich zwischen 0,01 und 10 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 0,1 und 5 Gew.-%, insbesondere zwischen 0,2 und 2 Gew.-%, je nach gewünschter Stabilisierung der Dispersion. Zusätzlich können weiterhin viskositätserhöhende nichtionische bzw. kationische Substanzen benutzt werden.

Überraschenderweise hat sich gezeigt, daß die Stabilität von wäßrigen, kationischen Dispersionen, insbesondere von begrenzt wasserlöslichen quartären Ammoniumsalzen, mit Hilfe von Wasser-in-Öl-Dispersionen kationischer vernetzter wasserquellbarer Polymere deutlich erhöht wird.

Die Erfindung wird durch die folgenden Beispiele näher erläutert:

In der Beschreibung der nachfolgenden Beispiele werden die Abkürzungen mit folgender Bedeutung benutzt:

- 20 DMAEA = Dimethylaminoethylacrylat
 - DMAEMA = Dimethylaminoethylmethacrylat
 - DIMAPA = Dimethylaminopropylacrylamid
 - TEMAPA = N,N,N,2,2-Tetramethylaminopropylacrylamid
 - AMPS = 2-Acrylamido-2-methyl-propansulfonsäure
 - 25 TAMAC = Triallylmethylammoniumchlorid
 - ABAH = Azo-bis-(2-amidinopropan-hydrochlorid)
 - AIBN = Azoisobuttersäuredinitril
 - EDTA = Ethylendiamintetraessigsäure
 - TBHP = tert.-Butylhydroperoxid
 - 30 EO = Ethylenoxid
 - KWST = isoparaffinischer Kohlenwasserstoff mit einem Siedebereich von 210–250°C und einer Dichte von 0,79 g/cm³
- Alle %-Angaben bedeuten Gew.-%.

35 Beispiel 1

a) Herstellung der Dispersion eines Polymeren aus 80% DMAEA-CH₃Cl und 20% Acrylamid mit 40% wirksamer Substanz (wS).

Man löst 160 g DMAEA-CH₃Cl und 40 g Acrylamid in 165 g Wasser. Sodann wird der pH-Wert mit Phosphorsäure auf 4,5 eingestellt und 0,4 g EDTA zugesetzt. Nach vollständiger Auflösung des Komplexbildners gießt man die Lösung unter Rühren in eine Mischung von 120 g KWST, 10 g Sorbitanmonoisostearat und 0,62 g TAMAC und homogenisiert mit einem haushaltsüblichen Mixstab (Viskosität der Emulsion 4200 mPa·s, Brookfield RVT, MK II/20 bei 20°C). Der gelöste Sauerstoff wird bei gleichzeitigem Erhitzen der Emulsion auf 60°C durch Einblasen von Stickstoff ausgetrieben. Man leitet ca. 30 Minuten lang weiter Stickstoff ein und startet anschließend die Polymerisation durch Zusatz von 0,11 g AIBN, gelöst in 4 g KWST. Durch die adiabatisch geführte, exotherme Reaktion steigt die Temperatur auf ca. 102°C. Man läßt ca. 1 h nachrühren und versetzt mit 10 g 9-EO-Nonylphenol.

b) Mit Hilfe eines schnellaufenden Rührers werden 5 g dieser Dispersion in 1 l einer 5%igen Aufschlämmung von methylquaterniertem Ditalgfettsäuretriethanolaminester eingebracht, wobei eine lagerstabile Dispersion, die über einen Zeitraum von 6 Wochen keine Veränderung zeigt, entsteht.

Beispiel 2

a) Herstellung einer Dispersion eines Polymeren aus 80% DIMAPA-CH₃Cl und 20% Acrylamid mit 40% wS.

Man löst 160 g DIMAPA-CH₃Cl und 40 g Acrylamid in 170 g Wasser. Sodann wird mit konz. Salzsäure der pH-Wert auf 4,5 eingestellt und 0,4 g EDTA zugesetzt. Nach vollständiger Auflösung des Komplexbildners gießt man die Lösung unter Rühren in eine Mischung von 115 g KWST, 10 g Glycerinmonooleat und 0,62 g TAMAC und homogenisiert (Viskosität der Emulsion: 4500 mPa·s, Brookfield RVT, MK II/20 bei 20°C). Nach Beseitigung des gelösten Sauerstoffs mit Stickstoff wird die Polymerisation bei 60°C durch Zusatz von 0,11 g AIBN, gelöst in 4 g KWST, gestartet. Es erfolgt ein Temperaturanstieg auf ca. 102°C. Man läßt ca. 1 h nachrühren und versetzt mit 10 g 9-EO-Nonylphenol.

b) Durch Einrühren von 5 g dieser Dispersion in 1 l einer 5%igen Aufschlämmung von Distearyldimethylammoniumchlorid in Wasser entsteht eine lagerstabile Dispersion, deren Zustand sich über einen Zeitraum von 6 Wochen nicht ändert.

65 Beispiel 3

a) Herstellung einer Dispersion eines Polymeren aus 75% DIMAPA-CH₃Cl, 12,5% Acrylamid und 12,5%

Acrylsäure mit 40% wS.

150 g DIMAPA-CH₃Cl, 25 g Acrylamid und 0,4 g EDTA werden in 170 g Wasser gelöst und 25 g Acrylsäure zugesetzt. Danach stellt man die Lösung mit Natronlauge auf einen pH-Wert von ca. 4,5 ein und gießt sie unter Rühren in eine Mischung von 115 g KWST, 10 g Sorbitanmonoisostearat und 0,62 g TAMAC. Es wird mit einem Mixstab homogenisiert, mit Stickstoff gespült und anschließend die Polymerisation mit 0,0275 g AIBN, gelöst in 4 g KWST, gestartet.

b) Nach Abschluß der Polymerisation werden 5 g dieser Dispersion in 1 l einer 5%igen Aufschlämmung von methylquaternierten Ditalgfettsäuretriethanolaminester eingebracht, wobei eine lagerstabile Dispersion entsteht, deren Zustand über 6 Wochen stabil bleibt.

Beispiel 4

a) Herstellung einer Dispersion von 92% DMAEMA-CH₃Cl und 8% Acrylamid mit 50% wS.

Man löst 230 g DMAEMA-CH₃Cl und 20 g Acrylamid in 110 g Wasser und fügt 0,5 g EDTA und 0,6 g ABAH hinzu. Der pH-Wert wird mit konz. Salzsäure auf 0,6 eingestellt. Die Bildung der Emulsion erfolgt wie in Beispiel 1 mit 120 g KWST und 10 g Sorbitanmonoisostearat (Viskosität: 1400 mPa·s bei 20°C). Es wird mit 6 mg TBHP und 12 mg Schwefeldioxid bei 20°C katalysiert, wobei innerhalb von 150 Minuten eine Spitztemperatur von 72°C erreicht wird. Man läßt ca. 1 h nachrühren und versetzt mit 10 g 9-EO-Nonylphenol.

b) 5 g der Dispersion ergeben in 1 l einer 5%igen Aufschlämmung von Distearylmethylammoniumchlorid bei 20°C eine lagerstabile Suspension, ohne Neigung zur Bodensatzbildung bzw. Aufrahmung.

Beispiel 5

a) Herstellung einer Dispersion von 60% DMAEA-CH₃Cl, 37% Acrylamid und 3% AMPS mit 46% wS.

160 g DMAEA-CH₃Cl, 36 g Acrylamid, 19 g AMPS werden in 114 g Wasser gelöst und nach Einstellen des pH-Wertes mit Salzsäure auf 4,5 unter Rühren in 100 g KWST, 10 g Diglycerinsesquioleat, 0,8 g TAMAC und 0,2 g EDTA gegossen. Es wird homogenisiert, mit Stickstoff gespült und die Polymerisation mit 1 g AIBN gestartet.

b) 5 g dieser Dispersion ergeben in 1 l einer 5%igen Aufschlämmung von Distearyldimethylammoniumchlorid eine lagerstabile Suspension ohne Tendenz zur Inhomogenität.

Weitere Beispiele mit unterschiedlichen Zusammensetzungen der Polymerprodukte

a) Die Herstellung der Dispersionen entspricht der Verfahrensweise der vorstehenden Beschreibungen. Die Polymerisationen wurden bei Raumtemperatur gestartet.

Mengenverhältnisse der eingesetzten Rohstoffe (g)

| Beispiel | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 |
|-----------------------------|-----|-----|-----|-----|-----|
| Wasser | 139 | 139 | 164 | 281 | 164 |
| Acrylsäure | | 15 | 40 | 80 | 15 |
| Acrylamid | 40 | 25 | | | 25 |
| DIMAPA-Quat | | | 175 | 120 | 175 |
| TEMAPA-Quat | 200 | 200 | | | |
| EDTA | 0,2 | 0,2 | 0,2 | 0,2 | 0,2 |
| TAMAC | 0,6 | 0,6 | 0,6 | 0,6 | 0,6 |
| ABAH | 0,3 | 0,3 | 0,3 | 0,3 | 0,3 |
| pH-Wert | 4,5 | 4,5 | 4,5 | 4,5 | 4,5 |
| KWST | 110 | 110 | 110 | 110 | 110 |
| Sorbitanmono- isostearat | 10 | 10 | 10 | 10 | 10 |
| TBHP(0,2%-ig) | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 |
| 6-EO-Nonyl-phenol | 10 | 10 | 10 | 10 | 10 |

Prozentuale Zusammensetzung der Polymeren (Gew.-%)

| Beispiel | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 |
|-------------|----|----|----|----|----|
| Acrylsäure | | 6 | 19 | 40 | 7 |
| Acrylamid | 17 | 10 | | | |
| DIMAPA-Quat | | | 81 | 60 | 81 |
| TEMAPA-Quat | 83 | 84 | | | |

Alle in der Tabelle aufgeführten Dispersionen ergeben mit einem Zusatz von 5 g zu 5%igen Aufschlämmungen von N-Methyl-N,N-bis[2-(C16/18-acyloxy)-ethyl]-N-(2-hydroxyethyl)-ammoniummethosulfat lagerstabile Suspensionen ohne Neigung zu Bodensatzbildung oder Aufräuhungen.

Patentansprüche

1. Wäßrige Dispersionen begrenzt wasserlöslicher, quartärer Ammoniumverbindungen und/oder Imidazolin-Derivate, dadurch gekennzeichnet, daß sie durch einen Zusatz von Wasser-in-Öl-Dispersionen wasserquellbarer, kationisch wirksamer, vernetzter Polymerer im Dispersionszustand stabilisiert sind.

2. Wäßrige Dispersionen begrenzt wasserlöslicher, quartärer Ammoniumverbindungen und/oder Imidazolin-Derivate nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Wasser-in-Öl-Dispersion wasserquellbarer, kationisch wirksamer, vernetzter Polymerer aus den Komponenten

A) 30 bis 70 Gew.-% eines kationisch wirksamen Homo- oder Copolymeren,

B) 20 bis 50 Gew.-% einer hydrophoben, organischen Flüssigkeit,

C) 0,5 bis 10 Gew.-% eines Wasser-in-Öl-Emulgators,

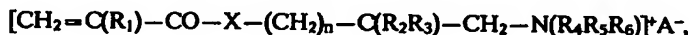
D) 0 bis 10 Gew.-% eines Netzmittels und

E) einer Restmenge Wasser

erhalten werden, wobei die Summe der Komponenten A) bis E) 100 Gew.-% ergibt.

3. Wäßrige Dispersionen begrenzt wasserlöslicher, quartärer Ammoniumverbindungen und/oder Imidazolin-Derivaten nach den Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß die wasserquellbaren, kationisch wirksamen vernetzten Polymeren als Homo- oder Copolymere durch inverse Emulsionspolymerisation aus

a) 50 bis 100 Gew.-% eines Monomeren der allgemeinen Formel



in der

R₁ = Wasserstoff oder Methyl-,

R₂, R₃ = Wasserstoff oder gleiche bzw. verschiedene Alkylreste mit 1 bis 4 C-Atomen,

R₄, R₅, R₆ = gleiche oder verschiedene Alkylreste mit 1 bis 4 C-Atomen,

n = 0 oder 1,

X = -O- oder -NH- und

A = Anion einer organischen oder anorganischen Säure, vorzugsweise Salzsäure oder Methylschwefelsäure bedeuten,

b) 0 bis 40 Gew.-% eines oder mehrerer nichtionischer, wasserlöslicher Monomeren, wie Acrylamid und Methacrylamid, Allylalkohol, Allylpolyethylenglykolether und Hydroxyethylmethacrylat,

c) 0 bis 40 Gew.-% eines oder mehrerer anionischer, wasserlöslicher Monomeren, wie Acrylsäure, Methacrylsäure, (Meth)acrylamidomethylbutansäure und/oder Acrylamido-2-methylpropansulfonsäure und/oder deren Salze,

d) 0,001—5,0 Gew.-% eines polyfunktionellen vernetzenden Monomeren

erhalten werden, wobei die Summe der Komponenten a) bis d) 100 Gew.-% ergibt.

4. Wäßrige Dispersionen nach einem der Ansprüche 1—3, gekennzeichnet durch einen Zusatz von Wasser-in-Öl-Dispersion wasserquellbarer, kationisch wirksamer vernetzter Polymere von 0,01—10 Gew.-%, bezogen auf die zu stabilisierende Dispersion.

5. Verwendung von Wasser-in-Öl-Dispersionen, deren Wasserphase wasserquellbare kationische, vernetzte Polymere enthält, zur Stabilisierung von wäßrigen Dispersionen begrenzt wasserlöslicher, quartärer Ammonium- bzw. cyclischer Amidinverbindungen.

6. Verwendung von Wasser-in-Öl-Dispersionen nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß diese aus den Komponenten

A) 30 bis 70 Gew.-% eines kationisch wirksamen Homo- oder Copolymeren,

B) 20 bis 50 Gew.-% einer hydrophoben, organischen Flüssigkeit,

C) 0,5 bis 10 Gew.-% eines Wasser-in-Öl-Emulgators,

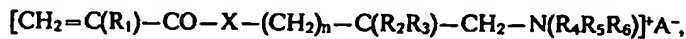
D) 0 bis 10 Gew.-% eines Netzmittels und

E) einer Restmenge Wasser

erhalten werden, wobei die Summe der Komponenten A) bis E) 100 Gew.-% ergibt.

7. Verwendung von Wasser-in-Öl-Dispersionen nach den Ansprüchen 4 und 5, dadurch gekennzeichnet, daß

das kationisch wirksame Homo- bzw. Copolymer durch inverse Emulsionspolymerisation aus
a) 50 bis 100 Gew.-% eines Monomeren der allgemeinen Formel



in der

R_1 = Wasserstoff oder Methyl-,

R_2, R_3 = Wasserstoff oder gleiche bzw. verschiedene Alkylreste mit 1 bis 4 C-Atomen,

$\text{R}_4, \text{R}_5, \text{R}_6$ = gleiche oder verschiedene Alkylreste mit 1 bis 4 C-Atomen,

$n = 0$ oder 1,

$\text{X} = -\text{O}-$ oder $-\text{NH}-$ und

$\text{A} =$ Anion einer organischen oder anorganischen Säure, vorzugsweise Salzsäure oder Methylschwefelsäure bedeuten,

b) 0 bis 40 Gew.-% eines oder mehrerer nichtionischer, wasserlöslicher Monomeren, wie Acrylamid und Methacrylamid, Allylalkohol, Allylpolyethylenglykolether und Hydroxyethylmethacrylat,

c) 0 bis 40 Gew.-% eines oder mehrerer anionischer, wasserlöslicher Monomeren, wie Acrylsäure, Methacrylsäure, (Meth)acrylamidomethylbutansäure und/oder Acrylamido-2-methylpropansulfonsäure und/oder deren Salze,

d) 0,001–5,0 Gew.-% eines polyfunktionellen vernetzenden Monomeren

erhalten wird, wobei die Summe der Komponenten a) bis d) 100 Gew.-% ergibt.

8. Verwendung von wäßrigen Dispersionen begrenzt wasserlöslicher, quartärer Ammoniumverbindungen und/oder Imidazolin-Derivaten, stabilisiert mit Wasser-in-Öl-Dispersionen gemäß den Ansprüchen 1 bis 3 als Textil- und Wäscheweichmacher.

- Leerseite -